

FEATURES OF COBALT ALLOYS BASED ELECTROLYTIC COATINGS FORMATION

¹Nenastina T. O., ²Proskurina V. O., ²Ved' M. V., ²Horokhivska N. V.

¹*Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkiv, str. Yaroslava Mudrogo 25, 61002, UKRAINE*

²*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, str. Kyrpychova 2, 61002, UKRAINE*

The possibility of electrosynthesis and composition / surface morphology control of electrolytic coatings based on cobalt alloys with refractory metals by varying the electrolysis parameters is proved. The scattering capacity characteristics and specific conductivity of deposition electrolytes of Co-Mo-WO_x and Co-Mo-ZrO₂ coatings are established. The composition and morphology of Co-Mo-WO_x, Co-Mo-ZrO₂, Co-Mo-W-V and Co-Mo-Zr-V coatings were determined. It is established that incompletely reduced oxides of the refractory metals are included into the coatings composition, which allows to position them as composite.

Keywords: composite coatings; cobalt; conductivity; scattering ability; vanadium

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ КОБАЛЬТУ

¹Ненастіна Т. О., ²Проскуріна В. О., ²Ведь М. В., ²Горохівська Н. В.

¹*Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Харків, вул. Ярослава Мудрого 25, 61002*

²*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Захисні і функціональні гальванічні покриття є найбільш поширеними в машинобудуванні, але вони також знайшли масове застосування в різних галузях промисловості і сучасних технологіях. Разом з цим висувуються жорсткі вимоги до властивостей новітніх матеріалів щодо їх поруватості, зносостійкості, твердості, корозійної стійкості, каталітичної активності та, що важливо, з екологічної безпеки процесів їх осадження [1]. У зв'язку з цим

інтенсивно розробляються нові технологічні процеси осадження покриттів, зокрема на основі кобальту, яким притаманні цільові функціональні властивості [2].

До переваг електрохімічних методів осадження тонкоплівкових багатокомпонентних систем, безумовно, відноситься можливість гнучкого керування вмістом компонентів, швидкістю осадження, станом поверхні за рахунок змінення складу електролітів і режимів поляризації [3, 4], що дозволяє одержувати покриття різного якісного та кількісного складу і з заданим комплексом функціональних властивостей [5 – 7]. Простота електрохімічного осадження, доступність контролю і управління складом матеріалу і технологічним процесом порівняно з іншими методами, а також можливість створення локальних технологічних модулів дозволяє вважати такий метод найбільш зручним і економічно вигідним [8].

Підвищений інтерес дослідників і технологів до електролітичних тонкоплівкових покриттів сплавами металів тріади заліза з тугоплавкими елементами, зокрема ванадієм, молібденом, вольфрамом і цирконієм, обумовлено можливістю одержання матеріалів, функціональні властивості і експлуатаційні характеристики яких істотно перевищують характеристики сплавотвірних компонентів [9 – 12].

Однак, електрохімічне осадження покриттів на основі сплавів кобальту з ванадієм, молібденом, вольфрамом і цирконієм ускладнено великою різницею стандартних електродних потенціалів сплавотвірних компонентів [13]. Використання полілігандних електролітів дозволяє зблизити електродні потенціали і, відповідно, отримати покриття високої якості, проте обґрунтування вибору ліганда для згаданих комплексотвірників є досить актуальним і складним завданням.

За останні роки накопичився великий фактичний матеріал, що висвітлює результати дослідження умов електроосадження сплавів металів підгрупи заліза [14, 15]. Але інформація щодо характеристик електролітів і покриттів з ванадієм і цирконієм є дуже обмеженою.

Однією з причин обмеженого використання електролітичного способу нанесення покриттів є складність контролю електроліту і управління процесом. Тому, проведення досліджень, спрямованих на визначення електропровідності, розсіювальної здатності електролітів і режимів формування і складу покриттів Co-Mo-WO_x , Co-Mo-ZrO_2 , Co-Mo-W-V і Co-Mo-Zr-V є актуальною та своєчасною проблемою.

Мета роботи: визначення характеристик електролітів і складу покриттів сплавами і композитами на основі кобальту з тугоплавкими металами, зокрема молібденом, вольфрамом, ванадієм і цирконієм.

Методика експерименту

Електрохімічне осадження покриттів на основі сплавів кобальту з проводили з полілігандних цитратно-дифосфатних електролітів [16], ванадійвмісні покриття наносили з цитратних електролітів, до яких додавали V_2O_5 [17]. Електроліти готували з аналітично чистих реактивів, які розчиняли в невеликій кількості дистильованої води, після чого розчин змішували в певній послідовності, ґрунтуючись на результатах дослідження іонних рівноваг [18]. Вимірювання електропровідності електроліту проводили в кондуктометричній комірці приладом Е7-13 при варіюванні температури електроліту у межах $T = 298 - 323 \text{ K}$ [19].

Процес осадження проводили постійним і імпульсним струмом при варіюванні густини струму у межах $i = 1 - 10 \text{ A/дм}^2$. Як аноди використовували прямокутні пластини із нержавіючої сталі 12Х18Н10Т, співвідношення площини катоду та аноду під час формування електролітичних покриттів становило $(1 : 5) - (1 : 10)$. Покриття сплавами наносили на підкладки з міді (М0). Ванадійвмісні покриття на основі кобальту Co-Mo-W-V , Co-Mo-Zr-V осаджували при температурі $308 - 313 \text{ K}$, тоді як Co-Mo-WO_x і Co-Mo-ZrO_2 за кімнатної температури.

Вимірювання розсіювальної здатності (РЗ) проводили відповідно до Держстандарту 9.309-86 з використанням комірки Хула, що дозволяє більш точно моделювати поверхню складного профілю.

Хімічний склад отриманих покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ». Аналіз проводили мінімум у 3 точках з подальшим усередненням отриманих значень. Морфологію поверхні досліджували за допомогою SEM ZEISS EVO 40XVP (ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАНУ). Зображення отримували реєстрацією вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком, що дозволило робити вимірювання з високою роздільною здатністю і контрастністю [17]. Фотографії поверхні отримували при збільшенні 100 – 5000 разів. Обробку зображення проводили із застосуванням програмного середовища SmartSEM.

Результати та їх обговорення

Для одержання якісних гальванічних покриттів з визначеним комплексом експлуатаційних характеристик, надвисокими каталітичними властивостями та корозійною тривкістю необхідним є вибір оптимального складу електроліту, придатного до осадження покривів з високим вмістом сплавотвірних компонентів. Однією з таких характеристик є електропровідність розчинів, високий рівень якої сприяє рівномірному розподілу електричного поля в електроліті, зниженню витрат електроенергії та дозволяє отримувати якісні покриття. На підставі аналізу експериментально визначеної температурної залежності електропровідності (табл. 1), можна стверджувати, що комплексні білігандні електроліти для осадження покриттів на основі сплавів кобальту матимуть достатньо високу розсіювальну здатність (рис.1).

Енергія активації електропровідності комплексних електролітів, розрахована з графічного аналізу температурної залежності електропровідності, знаходиться в інтервалі 22–29 кДж/моль, що є ознакою перебігу процесів масопереносу у дифузійному режимі. Оскільки підвищення температури зменшує гальмування дифузійних процесів та сприяє підвищенню робочих густин струму, інформація про температурну залежність електропровідності

електролітів затребувана при визначенні робочих параметрів технологічних процесів.

Таблиця 1. Електропровідність цитратно-пірофосатних електролітів осадження покриттів Co-Mo-WO_x , Co-Mo-ZrO_2

Покриття	Електропровідність електролітів ($\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) при температурах (K)			
	298	303	313	323
Co-Mo-WO_x	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
Co-Mo-ZrO_2	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$

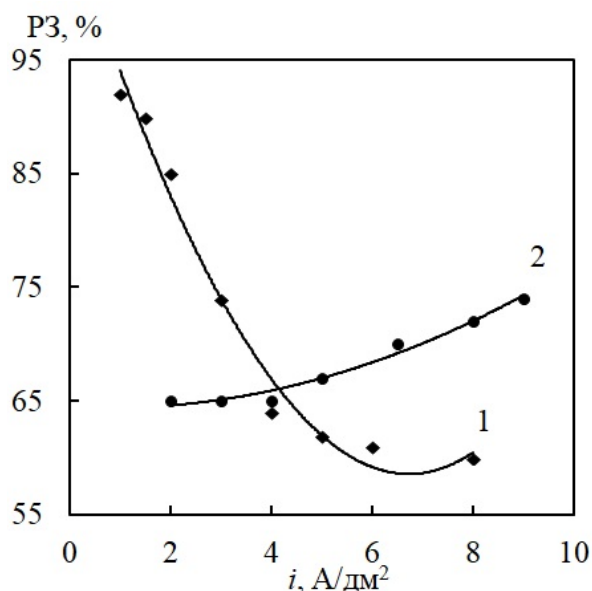


Рис. 1. Вплив густину струму на розсіювальну здатність цитратно-пірофосатних електролітів осадження покриттів Co-Mo-WO_x (1) і Co-Mo-ZrO_2 (2)

Однією з найважливіших характеристик електрохімічного осадження гальванічних покриттів є диференціація локальних швидкостей електродних реакцій, яка визначається розподілом густини струму по поверхні катода. Проведення процесу осадження покриття на підкладку з чужорідного металу із застосуванням постійного струму супроводжується зміненням не тільки складу поверхні, а її морфології і рельєфу, що в решті решт приводить до зростання істинної площі поверхні, а, відповідно, зниженню локальних швидкостей

катодного процесу. Внаслідок цього знижується рівномірність розподілу покриття по поверхні, можливе утворення дендритів тощо. Низька електропровідність і недостатня розсіювальна здатність електроліту можуть стати причинами погіршення якості покриттів, особливо за високих густин струму. Використання імпульсного струму сприяє вирівнюванню локальних швидкостей електродних реакцій на виступах та упадинах поверхні покриттів, релаксації дифузійних процесів, тому такий режим раціонально використовувати для підвищення якості електролітичних осадів. Результати експериментальних досліджень розсіювальної здатності (РЗ) свідчать, що РЗ електроліту осадження покриттів Co-Mo-WO_x знижується з ростом густини струму (рис.1), тоді як для електроліту осадження Co-Mo-ZrO_2 незначно зростає. Зниження розсіювальної здатності електроліту осадження Co-Mo-WO_x пов'язане саме з суттєвим змінням рельєфу поверхні і аморфним станом покриттів (рис.2).

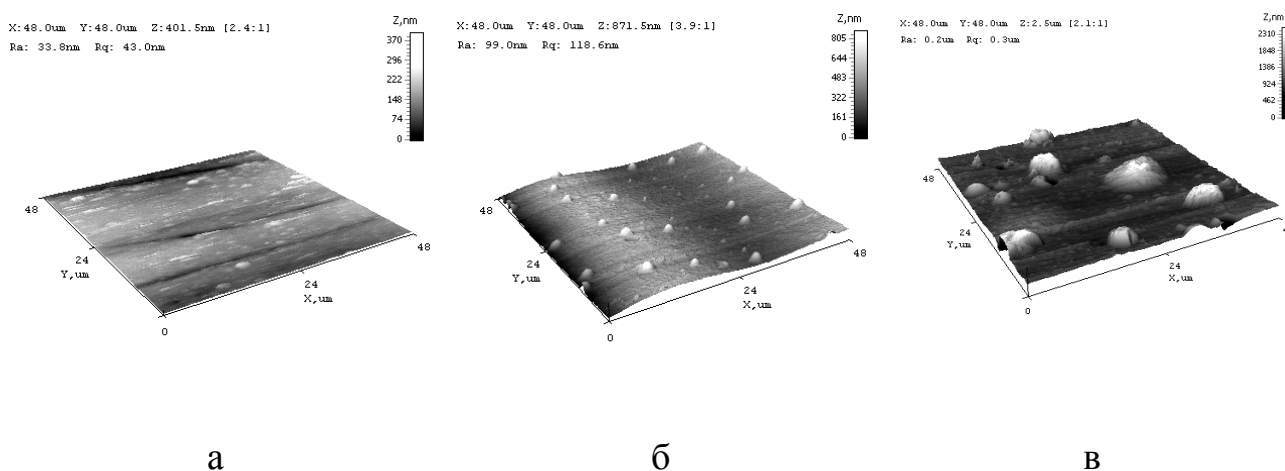
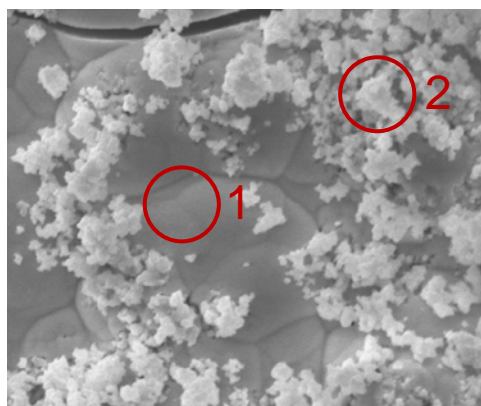


Рис. 2. 3D-карта поверхні підкладки СтЗ (а) та покриттів Co-Mo-WO_x (б), Co-Mo-ZrO_2 (в). Площа сканування 48×48 мкм

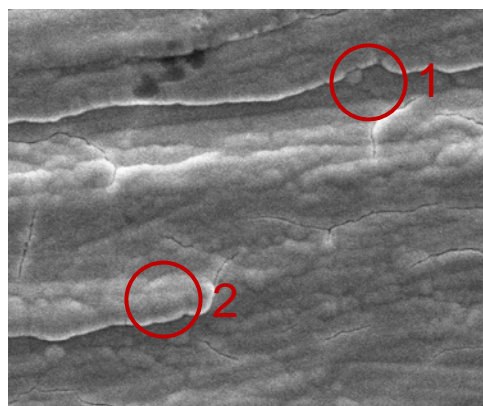
Виходячи з даних рис.1, можна вважати, що оптимальний інтервал густин струму для електроосадження покриття Co-Mo-WO_x становить $3\text{--}5$ А/дм², а для осадження Co-Mo-ZrO_2 рекомендується підвищити густину струму до $4\text{--}8$ А/дм².

На підставі результатів рентгенофлуоресцентного аналізу встановлено, що до складу покриттів Co-Mo-WO_x і Co-Mo-ZrO_2 включаються неповністю відновлені оксиди тугоплавких металів WO_x і ZrO_2 , що дозволяє позиціонувати їх як композиційні покриття (рис. 3).



a

1 – $\text{Co}_{69}\text{Mo}_{10}\text{W}_5\text{O}_{16}$;
2 – $\text{Co}_{71}\text{Mo}_9\text{W}_7\text{O}_{13}$



б

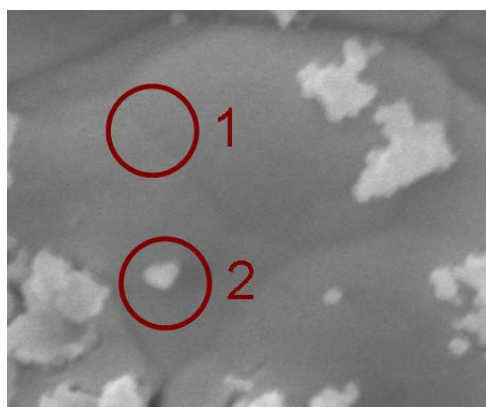
1 – $\text{Co}_{33}\text{Mo}_{10}\text{Zr}_1\text{O}_{56}$;
2 – $\text{Co}_{46}\text{Mo}_{12}\text{Zr}_2\text{O}_{40}$

Рис. 3. Візуалізація і склад (ат.%) покриттів на основі Co-Mo-W (а) Co-Mo-Zr (б), збільшення $\times 5000$. Режим осадження: $i = 4 \text{ А/дм}^2$, $t_v/t_{\text{п}} = 5/10 \text{ мс}$

При цьому утворення другої фази (оксидів молібдену, вольфраму або цирконію) відбувається безпосередньо в електродному процесі, тому кількість нанорозмірних частинок, що інкорпорується в металічну матрицю залежить від параметрів електролізу і характеру поляризації. Слід також відзначити нерівномірний розподіл сплавотвірних компонентів і кисню по поверхні покриттів, що є наслідком перерозподілу локальних густин струму, а, відповідно, і швидкостей відновлення. Встановлені закономірності надають можливість гнучкого керування складом і морфологією, а, відтак, функціональними властивостями композиційних електролітичних покриттів.

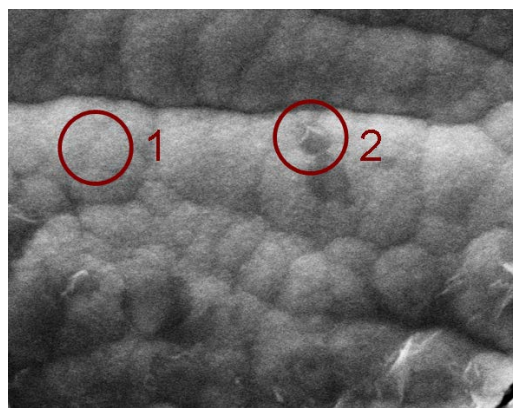
Додавання оксиду ванадію до складу електролітів для осадження покриттів на основі сплавів кобальту дозволило одержати покриття з вмістом ванадію до 2% ат.

Поверхня на ділянках 1 і 2 (рис. 4) відрізняється морфологією і концентрацією сплавотвірних металів. Фрагмент 1 (рис. 4, а) відповідає включенню оксидів вольфраму WO_x до складу покриттів. Склад покриття на ділянці 1 (рис. 4, б) відповідає включенню оксидів молібдену і цирконію $MoO_x \cdot ZrO_2 \cdot WO_x$ до складу сплавів.



a

1 – $Co_{57}Mo_{15}W_{26}V_2$;
2 – $Co_{43}Mo_{16}W_{21}O_{20}$



б

1 – $Co_{70}Mo_{25}Zr_4V_1$;
2 – $Co_{49}Mo_{16}Zr_2V_1O_{32}$

Рис. 4. Візуалізація і склад (ат.%) покриттів на основі Co-Mo-W-V (а) Co-Mo-Zr-V (б), збільшення $\times 5000$. Режим осадження: $i = 6 \text{ А/дм}^2$, $t_i/t_n = 5/10 \text{ мс}$

Висновки

Таким чином, на підставі проведених досліджень встановлено характеристики електролітів осадження композиційних покриттів Co-Mo- WO_x і Co-Mo- ZrO_2 , а саме розсіювальну здатність і питому електропровідність. Значення електропровідності лінійно росте з підвищенням температури електроліту. Обґрунтовано оптимальні значення густини струму для осадження покриттів на основі сплавів кобальту на деталі складної конфігурації. Встановлено, що до складу покриттів включаються неповністю відновлені оксиди тугоплавких металів, що дозволяє позиціонувати їх як композиційні. Додавання оксиду ванадію до електролітів сприяє осадженню багатокомпонентних систем кобальту із вмістом ванадію до 2,0 ат.%

Література

- [1] E. N. Kablov, *Aviatsionnyie materialyi i tehnologii* [Aviation materials and technologies] (Б) 2012 7 – 17.
- [2] V. V. Semenychyev, R. K. Salakhova, E. V. Tyurikov, V. A. Ilyin, *Aviatsionnyie materialyi i tehnologii* [Aviation materials and technologies] (Б) 2012 335 – 342.
- [3] R. Ramanauskas, L. Gudavičiūtė, R. Juškėnas, *Chemija* (19) 2008 7–13.
- [4] M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, A. V. Karakurchi, S. I. Zyubanova, *Russ. J. Appl. Chem.* (87) 2014 276 – 282.
- [5] I. I. Shao, P. M. Vereecken, C. L. Chien, *J. Electrochem. Soc.* (150) 2003 C184 – C188.
- [6] N. Tsyntsaru, H. Cesiulis, A. Budreika, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 4262 – 4269.
- [7] D. Z. Grabco, I. A. Dikumar, V. I. Petrenko, E. E. Harea, *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 43 (2007) 11 – 17.
- [8] N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', G. V. Karakurkchi, *Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya* [Integrated technologies and energy saving] (2) 2013 9–13.
- [9] N. Tsyntsaru, H. Cesiulis, M. Donten, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 48 (2012) 491 – 520.
- [10] E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1672 – 1680.
- [11] G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, *Applied Surface Science* 383 (2016) 346–352.
- [12] N. Ćirović, P. Spasojević, L. Ribić-Zelenović, *Science of Sintering* 47 (2015) 347–365.
- [13] G. Yar-Mukhamedova, N. Sakhnenko, T. Nenastina, *Applied Surface Science* 445 (2018) 298 – 307.
- [14] A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', I. Yu. Ermolenko, N. D. Sakhnenko, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 52 (2016) 43–49.
- [15] V.V. Kuznetsov, T. V. Pshenichkina, *Elektrokhimiya* [Electrochemistry] 46 (2010) 423–432.
- [16] T. O. Nenastina, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, V. O. Proskurina, *Visnyk NTU “KhPI”* [Bulletin of the National Technical University “KhPI”] 1 (2020) 84 – 94.
- [17] Ved M. V., Sakhnenko M. D., Zyubanova S. I., Proskurina V. O. *Elektrolit dlya nanesennya pokryttiv splavom kobalt-vanadiy* [Electrolyte for coating with cobalt-vanadium alloy] Patent of Ukraine № 131754. 2019.
- [18] G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, T. Nenastina, *Applied Surface Science* 445 (2018) 298 – 307.
- [19] A. N. Mashina., Yu. M. Artemkina, V. V. Scherbakov, *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii* [Advances in chemistry and chemical technology] 29 (2017) 4 – 49.